

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-319431

(43)Date of publication of application : 31.10.2002

(51)Int.Cl.

H01M 10/40

H01M 4/02

H01M 4/04

H01M 4/66

H01M 10/38

(21)Application number : 2001-121171

(71)Applicant : SANYO ELECTRIC CO LTD

(22)Date of filing : 19.04.2001

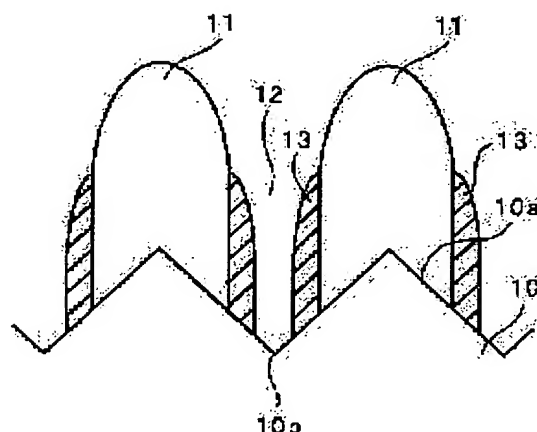
(72)Inventor :
OTA TAEKO
OSHITA RYUJI
JINNO MARUO

(54) LITHIUM SECONDARY CELL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a lithium secondary cell which comprises a positive electrode, a negative electrode, and nonaqueous electrolyte, and the positive electrode or the negative electrode is an electrode formed by depositing an activator thin film storing, releasing lithium on a current collector 10, and the activator thin film 11 is split into pillar shape by cuts 12 formed in the direction of thickness, and a bottom part of the pillar shaped part contacts the surface 10a of the current collector 11, and charging and discharging property is improved.

SOLUTION: A nonaqueous electrolyte contains at least one kind of carboxylic ester containing phosphoric ester, phosphite ester, borate ester, or fluoroalkyl group.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

08.02.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-319431
(P2002-319431A)

(43) 公開日 平成14年10月31日 (2002. 10. 31)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード (参考)
H 0 1 M 10/40		H 0 1 M 10/40	A 5 H 0 1 7
4/02		4/02	B 5 H 0 2 9
4/04		4/04	A 5 H 0 5 0
4/66		4/66	A
10/38		10/38	

審査請求 未請求 請求項の数24 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願2001-121171(P2001-121171)

(22) 出願日 平成13年4月19日 (2001. 4. 19)

(71) 出願人 000001889

三洋電機株式会社

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号

(72) 発明者 太田 妙子

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内

(72) 発明者 大下 竜司

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内

(74) 代理人 100095382

弁理士 目次 誠 (外1名)

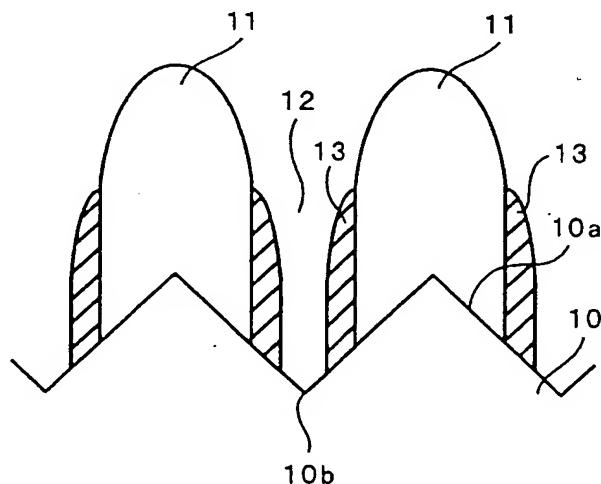
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池

(57) 【要約】

【課題】 正極と、負極と、非水電解質とを備え、正極または負極が、リチウムを吸蔵・放出する活物質薄膜11を集電体10上に堆積して形成した電極であり、かつ該活物質薄膜11がその厚み方向に形成された切れ目12によって柱状に分離されており、該柱状部分の底部が集電体10の表面10aと密着している電極であるリチウム二次電池において、充放電サイクル特性を向上させる。

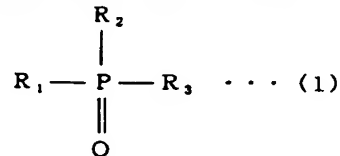
【解決手段】 非水電解質が、リン酸エステル、亜リン酸エステル、ホウ酸エステル、及びフルオロアルキル基を含むカルボン酸エステルのうちの少なくとも1種を含むことを特徴としている。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 正極と、負極と、非水電解質とを備え、前記正極または前記負極が、リチウムを吸蔵・放出する活物質薄膜を集電体上に堆積して形成した電極であり、かつ該活物質薄膜がその厚み方向に形成された切れ目によって柱状に分離されており、該柱状部分の底部が前記集電体と密着している電極であるリチウム二次電池において、

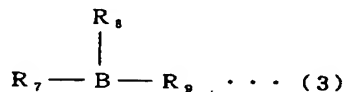
前記非水電解質が、リン酸エステル、亜リン酸エステル *



(式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 及び R_6 は互いに同一もしくは異なってもよく、アルコキシ基、炭化水素基、エーテル結合を含む炭化水素基、またはカルボニル基を含む炭化水素基であり、一部の水素はハロゲン元素で置換されていてもよい。)

【請求項 3】 前記ホウ酸エステルが、以下の一般式 (3) で表されるホウ酸エステルであることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載のリチウム二次電池。

【化 2】



(式中、 R_7 、 R_8 及び R_9 は互いに同一もしくは異なってもよく、アルコキシ基または炭化水素基であり、一部の水素はハロゲン元素で置換されていてもよい。)

【請求項 4】 前記一般式 (1)、(2) または (3) におけるアルコキシ基が、炭素数 1～5 のアルコキシ基であることを特徴とする請求項 2 または 3 に記載のリチウム二次電池。

【請求項 5】 正極と、負極と、非水電解質とを備え、前記正極または前記負極が、リチウムを吸蔵・放出する活物質薄膜を集電体上に堆積して形成した電極であり、かつ該活物質薄膜がその厚み方向に形成された切れ目によって柱状に分離されており、該柱状部分の底部が前記集電体と密着している電極であるリチウム二次電池において、

前記非水電解質が、以下の一般式 (4) で表されるカルボン酸エステルを含むことを特徴とするリチウム二次電池。

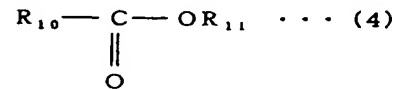
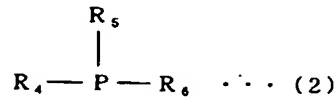
【化 3】

*ル、及びホウ酸エステルのうちの少なくとも 1 種を含むことを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項 2】 前記リン酸エステルが、以下の一般式

(1) で表されるリン酸エステルであり、かつ/または前記亜リン酸エステルが、以下の一般式 (2) で表される亜リン酸エステルであることを特徴とする請求項 1 に記載のリチウム二次電池。

【化 1】



(式中、 R_{10} は炭素数 1～4 のフルオロアルキル基であり、 R_{11} は炭素数 1～5 のアルキル基である。)

【請求項 6】 前記活物質薄膜が、CVD法、スパッタリング法、蒸着法、溶射法、またはめっき法により形成された薄膜であることを特徴とする請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載のリチウム二次電池。

【請求項 7】 前記切れ目が初回以降の充放電により形成されていることを特徴とする請求項 1～6 のいずれか 1 項に記載のリチウム二次電池。

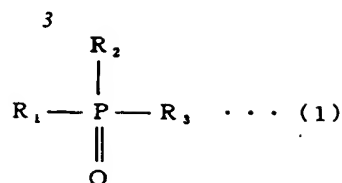
【請求項 8】 前記切れ目が、前記活物質薄膜の厚み方向に延びる低密度領域に沿って形成されていることを特徴とする請求項 1～7 のいずれか 1 項に記載のリチウム二次電池。

【請求項 9】 正極と、負極と、非水電解質とを備え、前記正極または前記負極が、リチウムを吸蔵・放出する活物質薄膜をCVD法、スパッタリング法、蒸着法、溶射法、またはめっき法により集電体上に堆積して形成した電極であるリチウム二次電池において、

前記非水電解質が、リン酸エステル、亜リン酸エステル、及びホウ酸エステルのうちの少なくとも 1 種を含むことを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項 10】 前記リン酸エステルが、以下の一般式 (1) で表されるリン酸エステルであり、かつ/または前記亜リン酸エステルが、以下の一般式 (2) で表される亜リン酸エステルであることを特徴とする請求項 9 に記載のリチウム二次電池。

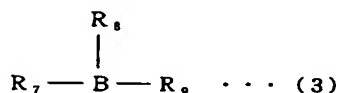
【化 4】



(式中、R₁、R₂、R₃、R₄、R₅及びR₆は互いに同一もしくは異なってもよく、アルコキシ基、炭化水素基、エーテル結合を含む炭化水素基、またはカルボニル基を含む炭化水素基であり、一部の水素はハロゲン元素で置換されていてもよい。)

【請求項11】 前記ホウ酸エステルが、以下の一般式(3)で表されるホウ酸エステルであることを特徴とする請求項9または10に記載のリチウム二次電池。

【化5】

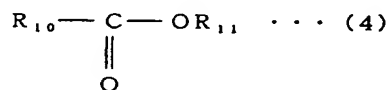


(式中、R₇、R₈及びR₉は互いに同一もしくは異なってもよく、アルコキシ基または炭化水素基であり、一部の水素はハロゲン元素で置換されていてもよい。)

【請求項12】 前記一般式(1)、(2)または(3)におけるアルコキシ基が、炭素数1～5のアルコキシ基であることを特徴とする請求項10または11に記載のリチウム二次電池。

【請求項13】 正極と、負極と、非水電解質とを備え、前記正極または前記負極が、リチウムを吸蔵・放出する活物質薄膜をCVD法、スパッタリング法、蒸着法、溶射法、またはめっき法により集電体上に堆積して形成した電極であるリチウム二次電池において、前記非水電解質が、以下の一般式(4)で表されるカルボン酸エステルを含むことを特徴とするリチウム二次電池。

【化6】

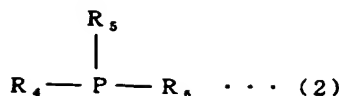


(式中、R₁₀は炭素数1～4のフルオロアルキル基であり、R₁₁は炭素数1～5のアルキル基である。)

【請求項14】 前記活物質薄膜が非晶質薄膜または微結晶薄膜であることを特徴とする請求項1～13のいずれか1項に記載のリチウム二次電池。

【請求項15】 前記活物質薄膜が非晶質シリコン薄膜または微結晶シリコン薄膜であることを特徴とする請求項1～13のいずれか1項に記載のリチウム二次電池。

【請求項16】 前記集電体が、銅、ニッケル、ステンレス、モリブデン、タングステン、及びタンタルから選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求項1～15のいずれか1項に記載のリチウム二次電池。



【請求項17】 前記集電体の表面粗さR_aが0.01～1μmであることを特徴とする請求項1～16のいずれか1項に記載のリチウム二次電池。

【請求項18】 前記集電体が銅箔であることを特徴とする請求項1～17のいずれか1項に記載のリチウム二次電池。

【請求項19】 前記銅箔が表面を粗面化した銅箔であることを特徴とする請求項18に記載のリチウム二次電池。

【請求項20】 前記銅箔が電解銅箔であることを特徴とする請求項18に記載のリチウム二次電池。

【請求項21】 前記活物質薄膜に前記集電体の成分が拡散していることを特徴とする請求項1～20のいずれか1項に記載のリチウム二次電池。

【請求項22】 拡散した前記集電体の成分が、前記活物質薄膜中において、前記活物質薄膜の成分と金属間化合物を形成せずに固溶体を形成していることを特徴とする請求項21に記載のリチウム二次電池。

【請求項23】 前記非水電解質が2種以上の溶媒からなる混合溶媒を含むことを特徴とする請求項1～22のいずれか1項に記載のリチウム二次電池。

【請求項24】 前記混合溶媒が、環状カーボネートと鎖状カーボネートとを含む混合溶媒であり、環状カーボネートとしてエチレンカーボネートが含まれることを特徴とする請求項23に記載のリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、リチウム二次電池に関するものであり、特にリチウムを吸蔵・放出する活物質薄膜を集電体上に堆積して形成した電極を用いたリチウム二次電池における非水電解質の改良に関するものである。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】近年、リチウム二次電池の開発が盛んに行われている。リチウム二次電池は、用いられる電極活物質により、充放電電圧、充放電サイクル寿命特性、保存特性などの電池特性が大きく左右される。

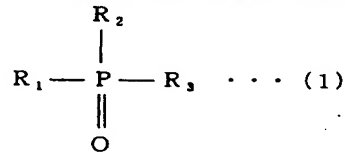
【0003】本出願人は、非晶質シリコン薄膜や微結晶シリコン薄膜などのリチウムを吸蔵・放出する活物質薄膜を集電体上に堆積して形成した電極が、高い充放電容量を示し、かつ優れた充放電サイクル特性を示すことを見出した。このような電極においては、活物質薄膜がその厚み方向に形成された切れ目によって柱状に分離され

ており、該柱状部分の底部が集電体と密着した構造を有している。このような構造を有する電極では、柱状部分の周囲に隙間が形成されており、この隙間によって充放電サイクルに伴う薄膜の膨張収縮による応力が緩和され、活物質薄膜が集電体から剥離するような応力を抑制することができるため、優れた充放電サイクル特性が得られる。

【0004】しかしながら、このような電極を用いたリチウム二次電池において非水電解質と充放電サイクル特性との関係については十分に検討されていない。本発明の目的は、リチウムを吸蔵・放出する活物質薄膜を集電体上に堆積して形成した電極を用いたリチウム二次電池において、充放電サイクル特性がさらに改善されたリチウム二次電池を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明の第1の局面に従うリチウム二次電池は、正極と、負極と、非水電解質とを備え、正極または負極が、リチウムを吸蔵・放出する活物質薄膜を集電体上に堆積して形成した電極であり、かつ該活物質薄膜がその厚み方向に形成された切れ目によって柱状に分離されており、該柱状部分の底部が集電



【0009】(式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 及び R_6 は互いに同一もしくは異なってもよく、アルコキシ基、炭化水素基、エーテル結合を含む炭化水素基、またはカルボニル基を含む炭化水素基であり、一部の水素はハロゲン元素で置換されていてもよい。)一般式(1)及び(2)における置換基 $R_1 \sim R_6$ がアルコキシ基である場合、炭素数1～5のアルコキシ基であ

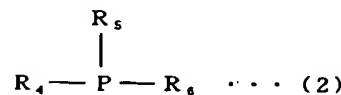
*体と密着している電極であり、非水電解質が、リン酸エステル、亜リン酸エステル、及びホウ酸エステルのうちの少なくとも1種を含むことを特徴としている。

【0006】本発明の第1の局面においては、非水電解質に、リン酸エステル、亜リン酸エステル、及びホウ酸エステルのうちの少なくとも1種が含まれているので、活物質薄膜の柱状部分の側面にリン及び/またはホウ素を含む被膜が選択的に形成される。このようにして形成された被膜により活物質薄膜の柱状構造が安定化され、柱状部分の劣化や崩壊が抑制されるものと考えられる。柱状部分の劣化や崩壊が抑制されることにより、柱状部分の底部における集電体との密着状態が良好に保たれ、充放電サイクル特性を向上させることができるものと考えられる。

【0007】本発明において用いるリン酸エステルとしては、以下の一般式(1)で表されるリン酸エステルであることが好ましく、また、本発明において用いる亜リン酸エステルとしては、以下の一般式(2)で表される亜リン酸エステルであることが好ましい。

【0008】

【化7】



※ることが好ましい。

【0010】リン酸エステルの具体的な化合物としては、表1に示すような置換基 R を有するリン酸エステル化合物が挙げられる。

【0011】

【表1】

R	化合物名
$R_1, R_2, R_3 = -OCH_3$	リン酸トリメチル
$R_1, R_2, R_3 = -OCH_2CH_3$	リン酸トリエチル
$R_1, R_2, R_3 = -OCH_2CH_2CH_3$	リン酸トリプロピル
$R_1, R_2, R_3 = -O(CH_2)_3CH_3$	リン酸トリ-n-ブチル
$R_1, R_2, R_3 = -OCH_2CH=CH_2$	リン酸トリアリル
$R_1, R_2, R_3 = -OCH_2OCH_3$	リン酸トリメチル
$R_1, R_2, R_3 = -OC_6H_5$	リン酸トリフェニル
$R_1, R_2 = -OC_6H_5, R_3 = -CH_2CH_3$	エチルホスホン酸ジフェニル
$R_1, R_2 = -OCH_2CH_3, R_3 = -CHF_2$	(ジフルオロメチル)ホスホン酸ジエチル
$R_1, R_2 = -OCH_3, R_3 = -CH_2COCH_3$	(2-オキソプロピル)ホスホン酸ジメチル
$R_1, R_2 = -OCH_2CH_3, R_3 = -CH_2COO(CH_2)_2CH_3$	プロポキシカルボニルメチルホスホン酸ジエチル

【0012】また、亜リン酸エステルの具体的な化合物としては、表2に示すような置換基 R を有する亜リン酸エステル化合物が挙げられる。

【0013】

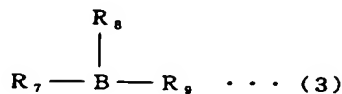
【表2】

R	化合物名
$R_4, R_5, R_6 = -OCH_3$	亜リン酸トリメチル
$R_4, R_5, R_6 = -OCH_2CH_3$	亜リン酸トリエチル
$R_4, R_5, R_6 = -OCH(CH_3)_2$	亜リン酸トリイソプロピル
$R_4, R_5, R_6 = -O(CH_2)_3CH_3$	亜リン酸トリ-n-ブチル
$R_4, R_5, R_6 = -O(CH_2)_2OCH_3$	亜リン酸トリス(メトキシエチル)
$R_4, R_5, R_6 = -OCH_2CF_3$	亜リン酸トリス(2,2,2-トリフルオロエチル)

【0014】本発明において用いるホウ酸エステルとしては、以下の一般式(3)で表されるホウ酸エステルが好ましい。

【0015】

【化8】



【0016】(式中、 R_7 、 R_8 及び R_9 は互いに同一もしくは異なっていてもよく、アルコキシ基または炭化水素*

*素基であり、一部の水素はハロゲン元素で置換されていてもよい。)

一般式(3)における $R_7 \sim R_9$ がアルコキシ基である場合、炭素数1~5のアルコキシ基であることが好ましい。

【0017】ホウ酸エステルの具体的な化合物としては、表3に示すような置換基Rを有するホウ酸エステル化合物が挙げられる。

【0018】

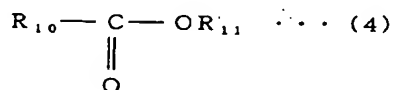
【表3】

R	化合物名
$R_7, R_8, R_9 = -OCH_3$	ホウ酸トリメチル
$R_7, R_8, R_9 = -OCF_3$	ホウ酸トリス(トリフルオロメチル)
$R_7, R_8, R_9 = -OCH_2CH_3$	ホウ酸トリエチル
$R_7, R_8, R_9 = -OCH_2CH_2CH_3$	ホウ酸トリプロピル
$R_7, R_8, R_9 = -OCH(CH_3)_2$	ホウ酸トリイソプロピル
$R_7, R_8, R_9 = -OC(CH_3)_3$	ホウ酸トリ-t-ブチル
$R_7, R_8, R_9 = -O(CH_2)_4CH_3$	ホウ酸トリ-n-ペンチル
$R_7 = -OCH_3, R_8, R_9 = -CH_2CH_3$	ジエチルメチルホウラン
$R_7 = -CH_3, R_8, R_9 = -OCH(CH_3)_2$	ジイソプロピルメチルホウラン
$R_7 = -(CH_2)_4CH_3, R_8, R_9 = -OCH(CH_3)_2$	イソプロピルペンチルホウラン

【0019】本発明の第2の局面のリチウム二次電池は、正極と、負極と、非水電解質とを備え、正極または負極が、リチウムを吸蔵・放出する活物質薄膜を集電体上に堆積して形成した電極であり、かつ該活物質薄膜がその厚み方向に形成された切れ目によって柱状に分離されており、該柱状部分の底部が前記集電体と密着している電極であり、非水電解質が、以下の一般式(4)で表されるカルボン酸エステルを含むことを特徴としている。

【0020】

【化9】



【0021】(式中、 R_{10} は炭素数1~4のフルオロアルキル基であり、 R_{11} は炭素数1~5のアルキル基である。)

カルボン酸エステルの具体的な化合物としては、表4に示すような置換基Rを有するカルボン酸エステル化合物

が挙げられる。

【0022】

【表4】

R	化合物名
$R_{10} = -CHF_2, R_{11} = -CH_3$	ジフルオロ酢酸メチル
$R_{10} = -CHF_2, R_{11} = -C_2H_5$	ジフルオロ酢酸エチル
$R_{10} = -CHF_2, R_{11} = -(CH_2)_4CH_3$	ジフルオロ酢酸ペンチル
$R_{10} = -CF_3, R_{11} = -C_2H_5$	トリフルオロ酢酸エチル
$R_{10} = -C_2F_5, R_{11} = -CH_3$	ペンタフルオロプロパノ酸メチル
$R_{10} = -C_2F_5, R_{11} = -C_2H_5$	ペンタフルオロプロパノ酸エチル
$R_{10} = -(CF_2)_3CF_3, R_{11} = -C_2H_5$	ナナフルオロヘプタン酸エチル

【0023】表4に示す化合物から明らかなように、第2の局面におけるカルボン酸エステル中のフルオロアルキル基は、全ての水素がフルオロ基で置換されている必要はなく、少なくとも一部の水素がフルオロ基で置換されているフルオロアルキル基であればよい。

【0024】本発明の第2の局面では、非水電解質に一般式(4)で表されるフルオロアルキル基を有するカル

ボン酸エステルが含まれているので、活物質薄膜の柱状部分の側面に、フッ素を含む被膜が選択的に形成される。このように形成された被膜により、柱状構造を安定化することができ、柱状部分自体の劣化や崩壊を抑制することができると思われる。柱状部分の劣化や崩壊を抑制することにより、柱状部分の底部における集電体との密着状態を良好に保つことができ、充放電サイクル特性を向上させることができるものと考えられる。

【0025】本発明の第1の局面及び第2の局面において、リン酸エステル、亜リン酸エステル、ホウ酸エステル、及びカルボン酸エステルの添加量は、非水電解質を構成する溶媒と溶質の合計100重量部に対して、0.01～20重量部であることが好ましく、さらに好ましくは0.2～10重量部である。リン酸エステル等の添加量が少な過ぎると、充放電サイクル特性を向上させるという本発明の効果が十分に得られない場合があり、リン酸エステル等の添加量が多過ぎると、非水電解質の伝導度が低下し、充放電効率が悪くなる場合がある。

【0026】本発明の第1の局面及び第2の局面における活物質薄膜は、気相または液相から薄膜を堆積する方法により形成されたものであることが好ましい。気相から薄膜を堆積する方法としては、CVD法、スパッタリング法、蒸着法、及び溶射法などが挙げられる。これらの中でも、CVD法、スパッタリング法、及び蒸着法が特に好ましく用いられる。液相から薄膜を堆積する方法としては、電解めっき法や無電解めっき法などのめっき法が挙げられる。

【0027】上記の薄膜形成方法で形成された薄膜は、一般に連続した薄膜として形成されるが、この薄膜がリチウムを吸蔵すると体積が膨張し、吸蔵したリチウムを放出すると体積が収縮する。このような体積の膨張及び収縮により、活物質薄膜に切れ目が形成される。

【0028】本発明の第1の局面及び第2の局面においては、このような切れ目が薄膜の厚み方向に形成され、薄膜が柱状に分離される。薄膜が柱状に分離されることにより、充放電により薄膜の体積が膨張収縮しても、柱状部分の周囲に存在する空隙により、このような体積の膨張及び収縮を吸収することができ、薄膜に応力が発生するのを抑制することができる。このため、薄膜が微粉化したり、集電体から薄膜が剥離するのを防止することができ、集電体と薄膜との密着性が保たれ、充放電サイクル特性を高めることができる。

【0029】本発明においては、このような柱状部分の側面にさらに被膜が形成されるため、柱状部分の構造が安定化し、さらに充放電サイクル特性を高めることができる。

【0030】上記の活物質薄膜の体積の膨張及び収縮による切れ目は、初回以降の充放電により形成されることが好ましい。また、後述するように、表面に凹凸を有する集電体の上に薄膜形成法で活物質薄膜を形成すると、

集電体表面の凹凸の谷部から上方に向かって低密度領域が形成される場合がある。上記切れ目は、このような活物質薄膜の厚み方向に延びる低密度領域に沿って形成されてもよい。

【0031】本発明の第3の局面のリチウム二次電池は、正極と、負極と、非水電解質とを備え、正極または負極が、リチウムを吸蔵・放出する活物質薄膜をCVD法、スパッタリング法、蒸着法、溶射法、またはめっき法により集電体上に堆積して形成した電極であり、非水電解質が、リン酸エステル、亜リン酸エステル、及びホウ酸エステルのうちの少なくとも1種を含むことを特徴としている。

【0032】第3の局面におけるリン酸エステル、亜リン酸エステル、及びホウ酸エステルとしては、本発明の第1の局面と同様のものを用いることができる。本発明の第4の局面のリチウム二次電池は、正極と、負極と、非水電解質とを備え、正極または負極が、リチウムを吸蔵・放出する活物質薄膜をCVD法、スパッタリング法、蒸着法、溶射法、またはめっき法により集電体上に堆積して形成した電極であり、非水電解質が、上記一般式(4)で表されるカルボン酸エステルを含むことを特徴としている。

【0033】本発明の第3の局面及び第4の局面において、活物質薄膜は、初回以降の充放電により、その体積が膨張・収縮し、薄膜に切れ目が形成される。このようにして形成された薄膜の切れ目の表面に、リン酸エステル、亜リン酸エステル、ホウ酸エステル、またはカルボン酸エステルが反応し、その表面にリン、ホウ素及び/またはフッ素を含む被膜が形成される。このような被膜の形成により、活物質薄膜が微粉化することが防止され、充放電サイクル特性を高めることができる。また、このような切れ目は、本発明の第1の局面及び第2の局面のように、活物質薄膜の厚み方向に形成され、活物質薄膜が柱状に分離されることが好ましい。

【0034】本発明の第3の局面及び第4の局面において、リン酸エステル、亜リン酸エステル、ホウ酸エステル、及びカルボン酸エステルの添加量は、上記本発明の第1の局面及び第2の局面と同様である。

【0035】以下、本発明の第1の局面、第2の局面、第3の局面、及び第4の局面のそれぞれに共通する事項について、「本発明」として説明する。本発明における活物質薄膜は、リチウムを吸蔵・放出する薄膜であり、リチウムを合金化することにより吸蔵する活物質であることが好ましい。このような活物質材料としては、シリコン、ゲルマニウム、錫、鉛、亜鉛、マグネシウム、ナトリウム、アルミニウム、カリウム、インジウムなどが挙げられる。これらの中でも、シリコン及びゲルマニウムがその高い理論容量から好ましく用いられる。従って、本発明において用いる活物質薄膜は、シリコンまたはゲルマニウムを主成分とする薄膜であることが好まし

く、特に好ましくはシリコン薄膜である。

【0036】また、本発明においては、活物質薄膜は、非晶質薄膜または微結晶薄膜であることが好ましい。従って、非晶質シリコン薄膜または微結晶シリコン薄膜であることが特に好ましい。

【0037】本発明において用いる集電体は、その上に活物質薄膜を良好な密着性で形成できるものであれば特に限定されるものではない。集電体の具体例としては、銅、ニッケル、ステンレス、モリブデン、タングステン、及びタンタルから選ばれる少なくとも1種が挙げられる。

【0038】集電体は、厚みの薄いものであることが好ましく、金属箔であることが好ましい。集電体は、リチウムと合金化しない材料から形成されていることが好ましく、特に好ましい材料としては、銅が挙げられる。集電体は銅箔であることが好ましく、その表面が粗面化された銅箔であることが好ましい。このような銅箔としては電解銅箔が挙げられる。電解銅箔は、例えば、銅イオンが溶解された電解液中に金属製のドラムを浸漬し、これを回転させながら電流を流すことにより、ドラムの表面に銅を析出させ、これを剥離して得られる銅箔である。電解銅箔の片面または両面には、粗面化処理や表面処理がなされていてもよい。

【0039】また、圧延銅箔の表面（片面または両面）に、電解法により銅を析出させ、表面を粗面化した銅箔であってもよい。また、集電体の上に中間層を形成し、この中間層の上に活物質薄膜を形成してもよい。この場合、中間層としては、活物質薄膜中に拡散し易い成分を含むものが好ましく、例えば銅層が好ましい。例えば、表面が粗面化されたニッケル箔（電解ニッケル箔など）の上に、銅層を形成した集電体を用いてもよい。また、ニッケル箔の上に電解法により、銅を析出させ、これによって粗面化したニッケル箔を用いてもよい。

【0040】本発明において、集電体の表面は、上述のように粗面化されていることが好ましい。集電体の表面粗さRaは0.01 μ m以上であることが好ましく、0.01~1 μ mであることがさらに好ましい。表面粗さRaは、日本工業規格（JIS B 0601-1994）に定められており、例えば表面粗さ計により測定することができる。

【0041】表面に凹凸を有する集電体の上に活物質薄膜を堆積して形成することにより、活物質薄膜の表面にも、下地層である集電体表面の凹凸に対応した凹凸を形成することができる。このような活物質薄膜の凹凸の谷部と集電体表面の凹凸の谷部を結ぶ領域に、上述のように低密度領域が形成され易い。このような領域に沿って上記切れ目が形成され、活物質薄膜が柱状に分離される。このようにして形成された柱状部分の側面に、上述のように、リン酸エステル、亜リン酸エステル、ホウ酸エステル、またはカルボン酸エステルが働き、被膜が形

成される。

【0042】本発明においては、活物質薄膜中に、集電体の成分が拡散していることが好ましい。集電体の成分が拡散することにより、活物質薄膜と集電体との密着性を良好に保つことができる。集電体の成分として、リチウムと合金化しない銅などの元素が拡散している場合、拡散領域においてリチウムとの合金化が抑制されるため、充放電反応に伴う薄膜の膨張・収縮を抑制することができ、活物質薄膜の集電体からの剥離を生じさせるような応力の発生を抑制することができる。

【0043】また、拡散した集電体の成分は、活物質薄膜中において、活物質薄膜の成分と金属間化合物を形成せずに固溶体を形成していることが好ましい。例えば、集電体の成分が銅（Cu）であり、活物質薄膜の成分がシリコン（Si）である場合、活物質薄膜中において、銅とシリコンは金属間化合物を形成せずに、固溶体を形成していることが好ましい。ここで、金属間化合物とは、金属同士が特定の比率で化合した特定の結晶構造を有する化合物をいう。活物質薄膜の成分と集電体の成分が、薄膜中において、金属間化合物ではなく、固溶体を形成していることにより、活物質薄膜と集電体との密着状態が良好となり、より良好な充放電サイクル特性を得ることができる。

【0044】また、本発明における活物質薄膜には、予めリチウムが吸蔵または添加されていてもよい。リチウムは、活物質薄膜を形成する際に添加してもよい。すなわち、リチウムを含有する活物質薄膜を形成することにより、活物質薄膜にリチウムを添加してもよい。また、活物質薄膜を形成した後に、活物質薄膜にリチウムを吸蔵または添加させてもよい。活物質薄膜にリチウムを吸蔵または添加させる方法としては、電気化学的にリチウムを吸蔵または添加させる方法が挙げられる。

【0045】また、本発明においては、集電体と活物質薄膜との間に中間層を設けてもよい。このような中間層を設けることにより、集電体と活物質薄膜との密着性を向上させることができる。

【0046】本発明において、非水電解質には、上述のように、リン酸エステル、亜リン酸エステル、ホウ酸エステル、またはフルオロアルキル基を有するカルボン酸エステルが含有される。本発明における非水電解質は、このような添加物を含み、溶媒と溶質から構成される。溶媒としては、リチウム二次電池に使用される溶媒であれば特に限定されないが、例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネートなどの環状カーボネートや、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネートなどの鎖状カーボネートが挙げられる。好ましくは、環状カーボネートと鎖状カーボネートとの混合溶媒が用いられる。また、上記環状カーボネートと、1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-ジエトキシエ

タンなどのエーテル系溶媒や、 γ -ブチロラクトン、スルホラン、酢酸メチル等の鎖状エステル等との混合溶媒を用いてもよい。

【0047】非水電解質の溶質としては、リチウム二次電池に用いられる溶質であれば特に限定されるものではなく、例えば、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiC}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3$ 、 LiAsF_6 、 LiClO_4 、 $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}$ などが挙げられる。特に、 LiXF_y (式中、XはP、As、Sb、B、Bi、Al、Ga、またはInであり、XがP、AsまたはSbのときyは6であり、XがB、Bi、Al、Ga、またはInのときyは4である。)と、リチウムペルフルオロアルキルスルホン酸イミド $\text{LiN}(\text{C}_m\text{F}_{2m+1}\text{SO}_2)(\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_2)$ (式中、m及びnはそれぞれ独立して1~4の整数である。) またはリチウムペルフルオロアルキルスルホン酸メチド $\text{LiC}(\text{C}_p\text{F}_{2p+1}\text{SO}_2)(\text{C}_q\text{F}_{2q+1}\text{SO}_2)(\text{C}_r\text{F}_{2r+1}\text{SO}_2)$ (式中、p、q及びrはそれぞれ独立して1~4の整数である。) との混合溶質が好ましく用いられる。これらの中でも、 LiPF_6 と $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ との混合溶質が特に好ましく用いられる。

【0048】また、非水電解質として、ポリエチレンオキシド、ポリアクリロニトリル、ポリフッ化ビニリデンなどのポリマー電解質に電解液を含浸したゲル状ポリマー電解質や、 LiI 、 Li_3N などの無機固体電解質を用いてもよい。

【0049】本発明のリチウム二次電池の電解質は、イオン導電性を発現させる溶質としてのLi化合物とこれを溶解・保持する溶媒が電池の充電時や放電時あるいは保存時の電圧で分解しない限り、制約なく用いることができる。

【0050】本発明において、リチウムを吸蔵・放出する活物質薄膜が、シリコン薄膜などのように卑な電位の材料から形成される場合は、一般にこの電極は負極として用いられる。この場合の正極活物質としては、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiMnO_2 、 $\text{LiCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ などのリチウム含有遷移金属酸化物や、 MnO_2 などのリチウムを含有していない金属酸化物が例示される。また、この他にも、リチウムを電気化学的に挿入・脱離する物質であれば、制限なく用いることができる。

【0051】図1は、本発明における電極表面の状態を示す模式的断面図である。図1に示すように、集電体10の表面10aの上に、活物質薄膜11が形成されている。集電体10の表面10aには、凹凸が形成されており、凹凸の谷部10bの上方に形成された切れ目12により、活物質薄膜11が柱状に分離されている。従って、活物質薄膜11の柱状部分の周囲には、空隙が形成

されており、活物質薄膜11の充放電に伴う体積の膨張及び収縮をこの空隙によって吸収することができる。活物質薄膜11の柱状部分の側面には、被膜13が形成されている。この被膜13は、本発明における非水電解質がリン酸エステル、亜リン酸エステル、ホウ酸エステル、またはカルボン酸エステルを含むことにより形成される被膜であり、リン、ホウ素、またはフッ素を含む被膜である。

【0052】このような被膜13が柱状部分11の側面に形成されることにより、柱状構造が安定化し、柱状部分11の劣化や崩壊が抑制され、柱状部分11の底部における集電体10との密着状態を極めて良好に保つことができる。このため、充放電サイクル特性を向上させることができる。

【0053】

【発明の実施の形態】以下、本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明は以下の実施例に何ら限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施することが可能なものである。

【0054】(実験1)

【負極の作製】集電体として電解銅箔(厚み18 μm 、表面粗さ $R_a=0.188\mu\text{m}$)を用い、この電解銅箔の上にRFスパッタリング法によりシリコン薄膜を形成した。スパッタリングの条件は、スパッタガス(Ar)流量:100sccm、基板温度:室温(加熱なし)、反応圧力:0.133Pa($1.0\times 10^{-3}\text{Torr}$)、高周波電力:200Wの条件とした。シリコン薄膜は、その厚みが約5 μm となるまで堆積させた。得られたシリコン薄膜について、ラマン分光分析を行ったところ、480 cm^{-1} 近傍のピークは検出されたが、520 cm^{-1} 近傍のピークは検出されなかった。このことから、得られたシリコン薄膜は非晶質シリコン薄膜であることがわかる。この非晶質シリコン薄膜を形成した電解銅箔を2.5cm \times 2.5cmの大きさに切り出し、100 $^{\circ}\text{C}$ 2時間真空下で乾燥して、負極とした。

【0055】(正極の作製)平均粒径10 μm の LiCoO_2 粉末85重量%と、導電剤としての炭素粉末10重量%と、結着剤としてのポリフッ化ビニリデン粉末5重量%とを混合し、得られた混合物にN-メチルピロリドンを加えて混練しスラリーを作製した。このスラリーを厚さ20 μm のアルミニウム箔からなる集電体の片面にドクターブレード法により塗布した。これを100 $^{\circ}\text{C}$ 2時間真空下で乾燥した後、2.0cm \times 2.0cmの大きさに切り出し、正極とした。

【0056】(電解液Aの作製)エチレンカーボネート(EC)とジエチルカーボネート(DEC)を体積比3:7で混合した溶媒に対し、 LiPF_6 を1モル/リットル(1.0M)溶解して作製した電解液100重量部に対して、リン酸トリメチルを2重量部となるように混合し、電解液Aを作製した。

【0057】〔電解液Bの作製〕エチレンカーボネートとジエチルカーボネートを体積比3：7で混合した溶媒に対し、LiPF₆を1モル／リットル溶解して作製した電解液100重量部に対して、亜リン酸トリエチルを2重量部となるように混合し、電解液Bを作製した。

【0058】〔電解液Cの作製〕エチレンカーボネートとジエチルカーボネートを体積比3：7で混合した溶媒に対し、LiPF₆を1モル／リットル溶解して作製した電解液100重量部に対して、ホウ酸トリブチルを2重量部となるように混合し、電解液Cを作製した。

【0059】〔電解液Dの作製〕エチレンカーボネートとジエチルカーボネートを体積比3：7で混合した溶媒に対し、LiPF₆を1モル／リットル溶解して電解液Dを作製した。

【0060】〔電池の作製〕アルゴンガス雰囲気下のグローブボックス中にて、上記正極と上記負極とをポリエチレン製微多孔膜を介して貼り合わせ、アルミニウム製ラミネート材からなる外装体に挿入した。これに、上記電解液A～Dを500μl注入し、リチウム二次電池を作製した。電池の設計容量は14mAhである。

【0061】図2は、作製したリチウム二次電池を示す平面図である。図2に示すように、ポリエチレン製微多孔膜からなるセパレータ2を介して、正極1と負極3とが組合わされて外装体4内に挿入されている。外装体4に挿入した後に、電解液を注入し、外装体4の封止部4aを封止することにより、リチウム二次電池が作製されている。

*

*【0062】図3は、電池内部における電池の組合せ状態を示すための断面図である。図3に示すように、セパレータ2を介して正極1と負極3が対向するように組み合わされている。正極1においてはアルミニウムからなる正極集電体1bの上に、正極活物質層1aが設けられており、この正極活物質層1aがセパレータ2と接している。また、負極3においては、銅からなる負極集電体3bの上に、負極活物質層3aが設けられおり、この負極活物質層3aがセパレータ2に接している。

10 【0063】図3に示すように、正極集電体1bには、外部取り出しのためのアルミニウムからなる正極タブ1cが取り付けられている。また、負極集電体3bにも、外部取り出しのためのニッケルからなる負極タブ3cが取り付けられている。

20 【0064】〔充放電サイクル特性の測定〕上記の電解液A～Dを用いた実施例1～3及び比較例1の各電池について、充放電サイクル特性を評価した。充電は14mAの定電流で4.20Vまで行い、サイクル4.20Vの定電圧充電を0.7mAまで行った。放電は14mAの定電流で2.75Vまでとし、これを1サイクルとした。70サイクル後の容量維持率を以下の計算式より求めた。結果を表5に示す。なお、測定は25℃で行った。

【0065】容量維持率(%)=(70サイクル目の放電容量/1サイクル目の放電容量)×100

【0066】

【表5】

電 解 液 種		1サイクル目 放電容量 (mAh)	70サイクル目 放電容量 (mAh)	容量維持率 (%)
実施例1 (A)	1.0M LiPF ₆ EC/DEC(3/7) +2重量部 リン酸トリメチル	13.0	8.1	62.4
実施例2 (B)	1.0M LiPF ₆ EC/DEC(3/7) +2重量部 亜リン酸トリエチル	13.7	8.4	61.2
実施例3 (C)	1.0M LiPF ₆ EC/DEC(3/7) +2重量部 ホウ酸トリブチル	13.4	8.3	62.0
比較例1 (D)	1.0M LiPF ₆ EC/DEC(3/7)	13.5	7.8	57.5

【0067】表5に示す結果から明らかなように、本発明に従い、リン酸トリメチル、亜リン酸トリエチル、またはホウ酸トリブチルを非水電解液に添加した実施例1～3は、比較例1よりも高い容量維持率を示しており、充放電サイクル特性に優れていることがわかる。

【0068】(実験2)

〔負極及び正極の作製〕実験1と同様にして負極及び正極を作製した。

【0069】〔電解液Eの作製〕エチレンカーボネートとジエチルカーボネートを体積比3：7で混合した溶媒に対し、LiPF₆を1モル／リットル溶解して作製した電解液100重量部に対して、ジフルオロ酢酸エチル

を5重量部となるように混合し、電解液Eを作製した。

40 【0070】〔電解液Fの作製〕エチレンカーボネートとジエチルカーボネートを体積比3：7で混合した溶媒に対し、LiPF₆を1モル／リットル溶解して作製した電解液100重量部に対して、トリフルオロ酢酸エチルを5重量部となるように混合し、電解液Eを作製した。

【0071】〔電池の作製〕上記の電解液E及びFを用いる以外は、実験1と同様にしてリチウム二次電池を作製した。

50 【0072】〔充放電サイクル特性の測定〕上記の電解液E及びFを用いた実施例4及び5の各電池について、

実験1と同様にして充放電サイクル特性を評価した。容量維持率を表6に示す。なお、表6には、実験1で作製した比較例1の評価結果も併せて示している。

*【0073】

【表6】

電解液種		1サイクル目 放電容量 (mAh)	70サイクル目 放電容量 (mAh)	容量維持率 (%)
実施例4 (E)	1.0M LiPF ₆ EC/DEC (3/7) +5重量部 ジフルオロ酢酸エチル	13.4	8.8	65.4
実施例5 (F)	1.0M LiPF ₆ EC/DEC (3/7) +5重量部 トリフルオロ酢酸エチル	13.2	8.7	66.3
比較例1 (D)	1.0M LiPF ₆ EC/DEC (3/7)	13.5	7.8	57.5

【0074】表6に示す結果から明らかなように、本発明に従いフルオロ酢酸エチルまたはトリフルオロ酢酸エチルを添加した電解液を用いた実施例4及び実施例5は、比較例1に比べ、高い容量維持率を示しており、充放電サイクル特性に優れていることがわかる。

【0075】

【発明の効果】本発明によれば、リチウム二次電池の充放電サイクル特性をサイクル向上させることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明における電極表面を模式的に示す断面図。

【図2】本発明の実施例において作製したリチウム二次電池を示す平面図。

【図3】図2に示すリチウム二次電池における電極の組み合わせ構造を示す断面図。

【符号の説明】

1…正極

1a…正極活物質層

1b…正極集電体

1c…正極タブ

2…セパレータ

3…負極

3a…負極活物質層

3b…負極集電体

3c…負極タブ

4…外装体

4a…外装体の封止部

10…集電体

10a…集電体の表面

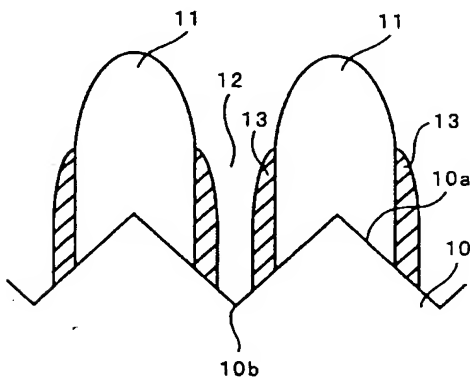
10b…集電体表面の凹凸の谷部

11…活物質薄膜の柱状部分

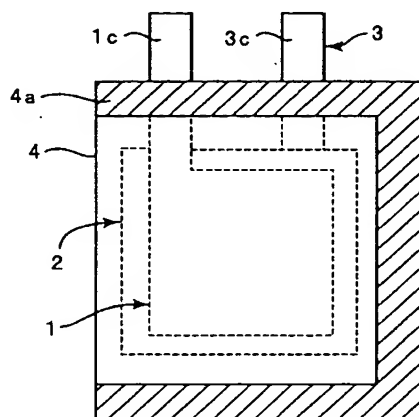
12…切れ目（空隙）

13…被膜

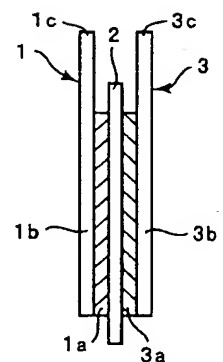
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72) 発明者 神野 丸男

大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三
洋電機株式会社内

F ターム (参考) 5H017 AA03 AS02 CC16 DD01 DD05
EE01 EE04 EE08 HH03
5H029 AJ02 AK03 AL11 AM02 AM03
AM04 AM05 AM06 BJ04 CJ08
CJ24 CJ25 DJ02 DJ03 DJ04
DJ06 DJ07 DJ08 EJ01 EJ11
EJ12 HJ04
5H050 AA07 BA17 CA04 CB11 DA04
DA06 DA07 EA08 EA21 EA24